

## \*\*\*\*\* Dialog

**Direct reduction of iron oxide containing materials - by two-stage fluid bed treatment and circulation of reduction gas****Patent Assignee:** METALLGESELLSCHAFT AG; LURGI METALLURGIE GMBH**Inventors:** BRESSER W; HIRSCH M; HIRSCH W; HUSAIN R; SAATCI A**Patent Family (10 patents, 9 countries)**

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
EP 630975	A1	19941228	EP 1994109230	A	19940615	199505	B
AU 199464795	A	19941222	AU 199464795	A	19940617	199507	E
DE 4410093	C1	19950309	DE 4410093	A	19940324	199514	E
US 5527379	A	19960618	US 1994261257	A	19940617	199630	E
AU 673921	B	19961128	AU 199464795	A	19940617	199704	E
US 5603748	A	19970218	US 1994261257	A	19940617	199713	E
			US 1996634737	A	19960418		
AU 199670207	A	19970213	AU 199464795	A	19940617	199715	NCE
			AU 199670207	A	19961015		
EP 630975	B1	19970723	EP 1994109230	A	19940615	199734	E
DE 59403432	G	19970828	DE 59403432	A	19940615	199740	E
			EP 1994109230	A	19940615		
AU 687688	B	19980226	AU 199464795	A	19940617	199821	NCE
			AU 199670207	A	19961015		

**Priority Application Number (Number Kind Date):** DE 4320359 A 19930619; DE 4410093 A 19940324; AU 199670207 A 19961015

**Patent Details**

Patent Number	Kind	Language	Pages	Drawings	Filing Notes
EP 630975	A1	DE	13	2	
Regional Designated States, Original	BE DE DK FR GB NL SE				
DE 4410093	C1	DE	7	1	
US 5527379	A	EN	7	1	
AU 673921	B	EN			Previously issued patent AU 9464795

US 5603748	A	EN	8	1	Division of application US 1994261257
					Division of patent US 5527379
AU 199670207	A	EN			Division of application AU 199464795
EP 630975	B1	DE	14	2	
Regional Designated States,Original	BE DE DK FR GB NL SE				
DE 59403432	G	DE			Application EP 1994109230
					Based on OPI patent EP 630975
AU 687688	B	EN			Division of application AU 199464795
					Previously issued patent AU 9670207

**Alerting Abstract: EP A1**

Direct reduction process for iron oxide containing materials and conversion to Fe<sub>3</sub>C in a two-stage fluid bed treatment. The first stage in a circulating fluid bed system pre-reduces the greater part of the iron content of the charge, with the hourly solids circulation equal to at least five times the weight of the solids content in the fluid bed reactor. The remaining reduction and the partial or complete Fe<sub>3</sub>C conversion follows in the second stage in a conventional fluid bed. The exhaust gas from the circulating fluid bed has water removed by condensation, is augmented by addition of reducing gases, heated to process temperature and used as fluidising gas for both fluid bed stages. Several process variants are claimed.

USE - Direct reduction of fine particulate iron oxide containing materials.

ADVANTAGE - Improved, economic direct reduction process with conversion to Fe<sub>3</sub>C.

**International Classification (Main):** C21B-013/00, C21B-013/14 **(Additional/Secondary):** C22B-001/10, C22B-005/14

**International Patent Classification**

IPC	Level	Value	Position	Status	Version
B01J-0008/24	A	I		R	20060101

C01B-0031/30 A	1	R	20060101
C21B-0013/00 A	1	R	20060101
C21B-0013/14 A	1	R	20060101
C22B-0005/14 A	1	R	20060101
B01J-0008/24 C	1	R	20060101
C01B-0031/00 C	1	R	20060101
C21B-0013/00 C	1	R	20060101
C21B-0013/14 C	1	R	20060101
C22B-0005/00 C	1	R	20060101

**US Classification, Issued:** 75436, 75450, 423439, 75436, 75450, 423439, 266172

### Original Publication Data by Authority

#### Australia

Publication Number: AU 673921 B (Update 199704 E)

Publication Date: 19961128

Assignee: METALLGESELLSCHAFT AG (METG)

Inventor: HIRSCH M HUSAIN R SAATCI A BRESSER W

Language: EN

Application: AU 199464795 A 19940617 (Local application)

Priority: DE 4320359 A 19930619 DE 4410093 A 19940324

Related Publication: AU 9464795 A (Previously issued patent)

Original IPC: C21B-13/14(A) C01B-31/30(B)

Current IPC: C21B-13/00(R,I,M,EP,20060101,20051008,A) C21B-13/00

(R,I,M,EP,20060101,20051008,C) C21B-13/14(R,I,M,EP,20060101,20051008,A) C21B-13/14

(R,I,M,EP,20060101,20051008,C)|AU 687688 B (Update 199821 NCE)

Publication Date: 19980226

Assignee: METALLGESELLSCHAFT AG (METG)

Inventor: HIRSCH M HUSAIN R SAATCI A BRESSER W

Language: EN

Application: AU 199464795 A 19940617 (Division of application) AU 199670207 A 19961015 (Local application)

Priority: AU 199670207 A 19961015 (Local application)

Related Publication: AU 9670207 A (Previously issued patent)

Original IPC: C21B-13/14(A) B01J-8/24(B) C01B-31/30(B) C21B-13/00(B) C22B-5/14(B)

Current IPC: B01J-8/24(R,I,M,EP,20060101,20051206,A) B01J-8/24(R,I,M,EP,20060101,20051206,C)

C01B-31/00(R,I,M,EP,20060101,20051206,C) C01B-31/30(R,I,M,EP,20060101,20051206,A) C21B-

13/00(R,I,M,EP,20060101,20051206,A) C21B-13/00(R,I,M,EP,20060101,20051206,C) C21B-13/14

(R,I,M,EP,20060101,20051206,A) C21B-13/14(R,I,M,EP,20060101,20051206,C) C22B-5/00

(R,I,M,EP,20060101,20051206,C) C22B-5/14(R,I,M,EP,20060101,20051206,A)|AU 199464795 A

(Update 199507 E)

Publication Date: 19941222

Assignee: METALLGESELLSCHAFT AG (METG)

Inventor: HIRSCH M HUSAIN R SAATCI A BRESSER W HIRSCH W

Language: EN

Application: AU 199464795 A 19940617 (Local application)

Priority: DE 4320359 A 19930619 DE 4410093 A 19940324  
 Original IPC: C21B-13/14(A) C01B-31/30(B)  
 Current IPC: C21B-13/00(R,I,M,EP,20060101,20051008,A) C21B-13/00  
 (R,I,M,EP,20060101,20051008,C) C21B-13/14(R,I,M,EP,20060101,20051008,A) C21B-13/14  
 (R,I,M,EP,20060101,20051008,C)|AU 199670207 A (Update 199715 NCE)  
 Publication Date: 19970213  
 Assignee: METALLGESELLSCHAFT AG (METG)  
 Inventor: HIRSCH M HUSAIN R SAATCI A BRESSER W  
 Language: EN  
 Application: AU 199464795 A 19940617 (Division of application) AU 199670207 A 19961015 (Local  
 application)  
 Priority: AU 199670207 A 19961015 (Local application)  
 Original IPC: C21B-13/14(A) B01J-8/24(B) C01B-31/30(B) C21B-13/00(B) C22B-5/14(B)  
 Current IPC: B01J-8/24(R,I,M,EP,20060101,20051206,A) B01J-8/24(R,I,M,EP,20060101,20051206,C)  
 C01B-31/00(R,I,M,EP,20060101,20051206,C) C01B-31/30(R,I,M,EP,20060101,20051206,A) C21B-  
 13/00(R,I,M,EP,20060101,20051206,A) C21B-13/00(R,I,M,EP,20060101,20051206,C) C21B-13/14  
 (R,I,M,EP,20060101,20051206,A) C21B-13/14(R,I,M,EP,20060101,20051206,C) C22B-5/00  
 (R,I,M,EP,20060101,20051206,C) C22B-5/14(R,I,M,EP,20060101,20051206,A)

### Germany

Publication Number: DE 4410093 C1 (Update 199514 E)  
 Publication Date: 19950309  
 \*\*Verfahren zur Direktreduktion von Eisenoxide enthaltenden Stoffen\*\*  
 Assignee: Metallgesellschaft AG, 60323 Frankfurt, DE (METG)  
 Inventor: Bresser, Wolfgang, 63762 Grossostheim, DE Hirsch, Martin, Dr.-Ing., 61381 Friedrichsdorf,  
 DE Saatci, Alpaydin, Dr., 60386 Frankfurt, DE  
 Agent: Rieger, H., Dr., Rechtsanwalt, 60323 Frankfurt  
 Language: DE (7 pages, 1 drawings)  
 Application: DE 4410093 A 19940324 (Local application)  
 Original IPC: C21B-13/14(A) C22B-1/10(B) C22B-5/14(B)  
 Current IPC: C21B-13/14(A) C22B-1/10(B) C22B-5/14(B)  
 Claim: \* 1. Verfahren zur Direktreduktion von Eisenoxide enthaltenden Stoffen in Wirbelschichten mit  
 Kreislaufrführung von Reduktionsgas, wobei \* a) in einer ersten Reduktionsstufe die Eisenoxide  
 enthaltenden Stoffe in den Wirbelschichtreaktor eines zirkulierenden Wirbelschichtsystem s chargiert  
 werden, heisses Reduktionsgas als Fluidisierungsgas in de n Wirbelschichtreaktor eingeleitet wird, eine  
 Vorreduktion der Eiseno xide erfolgt, die aus dem Wirbelschichtreaktor ausgetragene Suspensio n im  
 Ruckfuhrzyklon der zirkulierenden Wirbelschicht weitgehend von F eststoff befreit und der  
 abgeschiedene Feststoff in den Wirbelschicht reaktor derart zuruckgeleitet wird, dass innerhalb der  
 zirkulierenden Wirbelschicht der stundliche Feststoffumlauf mindestens das Funffache des im  
 Wirbelschichtreaktor befindlichen Feststoffgewichts betragt, \* b) Feststoff aus der ersten  
 Reduktionsstufe in einer zweiten Redukti onsstufe in eine klassische Wirbelschicht geleitet wird, heisses  
 Reduk tionsgas als Fluidisierungsgas in die klassische Wirbelschicht geleit et wird, der restliche  
 Sauerstoff abgebaut und der Eisengehalt zu <50 % in Fe3C uberfuhrt wird, das Abgas aus der  
 klassischen Wirbelschicht als Sekundargas in den Wirbelschichtreaktor gemass (a) geleitet und aus der  
 klassischen Wirbelschicht das Produkt abgezogen wird, \* c) das Abgas aus dem Ruckfuhrzyklon gemass  
 (a) unter den Taupunkt abg ekuhlt und Wasser aus dem Abgas auskondensiert wird, \* d) ein Teilstrom  
 des Abgases abgefuhrt wird, \* e) der restliche Teilstrom nach einer Regenerierung durch Zugabe von  
 reduzierendem Gas und Aufheizung als Kreislau f gas zum Teil als Fluidi sierungsgas in den  
 Wirbelschich traktor der ersten Reduktionsstufe gem ass (a) und zum Teil in die Wirbelschicht der  
 zweiten Reduktionsstufe gemass (b) geleitet wird.|DE 59403432 G (Update 199740 E)  
 Publicati on Date: 19970828

Assignee: METALLGESELLSCHAFT AG (METG)  
Inventor: HI RSCH M HUSAIN R SAATCI A BRESSER W  
Language: DE  
Application: DE 59403 432 A 19940615 (Local application) EP 1994109230 A 19940615 (Application)  
Priority: DE 4320359 A 19930619 DE 4410093 A 19940324  
Related Publication: EP 630975 A (Based on OPI patent )  
Original IPC: C21B-13/00(A)  
Current IPC: C21B-13/00(A)

### European Patent Office

Publication Number: EP 630975 A1 (Update 199505 B)

Publication Date: 19941228

**\*\*Verfahren zur Direktreduktion von Eisenoxide enthaltenden Stoffen Process for the direct reducing of material containing iron oxide Procédé de réduction directe de matières contenant de l'oxyde de fer\*\***

Assignee: METALLGESELLSCHAFT AG, Reuterweg 14, D-60323 Frankfurt am Main, DE (METG)

Inventor: Hirsch, Martin, Dr., Am Vogelschutz 5, D-61381 Friedrichsdorf, DE Husain, Reze, Heinrich-Heine-Strasse 7, D-61169 Friedberg, DE Saatci, Alpaydin, Dr., Alt-Fechenheim 60, D-60386 Frankfurt am Main, DE Bresser, Wolfgang, Dellweg 17, D-63762 Grossostheim, DE

Language: DE (13 pages, 2 drawings)

Application: EP 1994109230 A 19940615 (Local application)

Priority: DE 4320359 A 19930619 DE 4410093 A 19940324

Designated States: (Regional Original) BE DE DK FR GB NL SE

Original IPC: C21B-13/00(A)

Current IPC: C21B-13/00(R,I,M,EP,20060101,20051008,A) C21B-13/00

(R,I,M,EP,20060101,20051008,C) C21B-13/14(R,I,M,EP,20060101,20051008,A) C21B-13/14

(R,I,M,EP,20060101,20051008,C)

Original Abstract: So as to achieve the most thorough reduction and carburisation to produce Fe<sub>3</sub>C in a relatively short time and relatively economically, a two-stage treatment in fluidised beds is carried out. The first stage is carried out in a circulating fluidised bed system, the hourly circulation of solids being at least five times the weight of solid present in the fluidised bed reactor, and the greater part of the iron content of the charge being prereduced. The remaining reduction and the partial or complete conversion into Fe<sub>3</sub>C are carried out in the second stage in a classical fluidised bed. From the off-gas of the circulating fluidised bed, water is condensed, the gas is refreshed (replenished) by the addition of reducing gases and is heated to the temperature required for the process. A portion of the heated circulating gas is passed into the classical fluidised bed, as a fluidising gas, the other portion of the circulating gas being passed, as the fluidising gas, into the fluidised bed reactor of the circulating fluidised bed. The off-gas of the classical fluidised bed is passed, as the secondary gas, into the fluidised bed reactor of the circulating fluidised bed.

Claim: 1. Verfahren zur Direktreduktion von Eisenoxide enthaltenden Stoffen zu Eisenschwamm und Aufkohlung zu Fe<sub>3</sub>C in einer Wirbelschicht mit Kreislauffuehrung von Reduktionsgas, wobei a) in einer ersten Reduktionsstufe die Eisenoxide enthaltenden Stoffe in den Wirbelschichtreaktor eines zirkulierenden Wirbelschichtsystems chargiert werden, heisses Reduktionsgas als Fluidisierungsgas in den Wirbelschichtreaktor eingeleitet wird, eine Vorreduktion der Eisenoxide erfolgt, die aus dem Wirbelschichtreaktor ausgetragene Suspension im Rueckfuehrzyklon der zirkulierenden Wirbelschicht weitgehend von Feststoff befreit und der abgeschiedene Feststoff in den Wirbelschichtreaktor derart zurueckgeleitet wird, dass innerhalb der zirkulierenden Wirbelschicht der stueendliche Feststoffumlauf mindestens das Fuenffache des im Wirbelschichtreaktor befindlichen Feststoffgewichts betraegt, b) Feststoff aus der ersten Reduktionsstufe in einer zweiten Reduktionsstufe in eine klassische Wirbelschicht geleitet wird, heisses Reduktionsgas als Fluidisierungsgas in die klassische Wirbelschicht geleitet wird, der restliche Sauerstoff abgebaut und der Eisengehalt weitgehend in Fe<sub>3</sub>C ueberfuehrt wird, das Abgas aus der klassischen Wirbelschicht als Sekundaergas in den Wirbelschichtreaktor

gemaess (a) geleitet und aus der klassischen Wirbelschicht das Fe<sub>3</sub>C enthaltende Produkt abgezogen wird, c) das Abgas aus dem Rueckfuehrzyklon genaess (a) unter den Taupunkt abgekuehlt und Wasser aus dem Abgas auskondensiert wird, d) ein Teilstrom des Abgases abgefuehrt wird, \* e) der restliche Teilstrom nach einer Aufstaerkung durch Zugabe von reduzierendem Gas und Aufheizung als Kreislaufgas zum Teil als Fluidisierungs gas in den Wirbelschichtreaktor der ersten Reduktionsstufe genaess (a) und zum Teil in die Wirbelschicht der zweiten Reduktionsstufe genaess (b) geleitet wird.  
|EP 630975 B1 (Update 199734 E)

Publication Date: 19970723

\*\*Verfahren zur Direktreduktion von Eisenoxide enthaltenden Stoffen Process for the direct reducing of material containing iron oxide Procédé de réduction directe de matières contenant de l'oxyde de fer\*\*

Assignee: METALLGESELLSCHAFT AG, Reuterweg 14, 60323 Frankfurt am Main, DE (METG)  
Inventor: Hirsch, Martin, Dr., Am Vogelschutz 5, D-61381 Friedrichsdorf, DE Husain, Reza, Heinrich-Heine-Strasse 7, D-61169 Friedberg, DE Saatci, Alpaydin, Dr., Alt-Fechenheim 60, D-60386 Frankfurt am Main, DE Bresser, Wolfgang, Dellweg 17, D-63762 Grossostheim, DE

Language: DE (14 pages, 2 drawings)

Application: EP 1994109230 A 19940615 (Local application)

Priority: DE 4320359 A 19930619 DE 4410093 A 19940324

Designated States: (Regional Original) BE DE DK FR GB NL SE

Original IPC: C21B-13/00(A)

Current IPC: C21B-13/00(R,I,M,EP,20060101,20051008,A) C21B-13/00

(R,I,M,EP,20060101,20051008,C) C21B-13/14(R,I,M,EP,20060101,20051008,A) C21B-13/14

(R,I,M,EP,20060101,20051008,C)

Claim: 1. Verfahren zur Direktreduktion von Eisenoxide enthaltenden Stoffen zu Eisenschwamm und Aufkohlung zu Fe<sub>3</sub>C in einer Wirbelschicht mit Kreislauffuehrung von Reduktionsgas, wobei a) in einer ersten Reduktionsstufe die Eisenoxide enthaltenden Stoffe in den Wirbelschichtreaktor eines zirkulierenden Wirbelschichtsystems chargiert werden, heisses Reduktionsgas als Fluidisierungs gas in den Wirbelschichtreaktor eingeleitet wird, eine Vorreduktion der Eisenoxide erfolgt, die aus dem Wirbelschichtreaktor ausgetragene Suspension im Rueckfuehrzyklon der zirkulierenden Wirbelschicht weitgehend von Feststoff befreit und der abgeschiedene Feststoff in den Wirbelschichtreaktor derart zurueckgeleitet wird, dass innerhalb der zirkulierenden Wirbelschicht der stueendliche Feststoffumlauf mindestens das Fuenffache des im Wirbelschichtreaktor befindlichen Feststoffgewichts betraegt, b) Feststoff aus der ersten Reduktionsstufe in einer zweiten Reduktionsstufe in eine klassische Wirbelschicht geleitet wird, heisses Reduktionsgas als Fluidisierungs gas in die klassische Wirbelschicht geleitet wird, der restliche Sauerstoff abgebaut und der Eisengehalt weitgehend in Fe<sub>3</sub>C ueberfuehrt wird, das Abgas aus der klassischen Wirbelschicht als Sekundaergas in den Wirbelschichtreaktor genaess (a) geleitet und aus der klassischen Wirbelschicht das Fe<sub>3</sub>C enthaltende Produkt abgezogen wird, c) das Abgas aus dem Rueckfuehrzyklon genaess (a) unter den Taupunkt abgekuehlt und Wasser aus dem Abgas auskondensiert wird, d) ein Teilstrom des Abgases abgefuehrt wird, \* e) der restliche Teilstrom nach einer Aufstaerkung durch Zugabe von reduzierendem Gas und Aufheizung als Kreislaufgas zum Teil als Fluidisierungs gas in den Wirbelschichtreaktor der ersten Reduktionsstufe genaess (a) und zum Teil in die Wirbelschicht der zweiten Reduktionsstufe genaess (b) geleitet wird.

1. A method for the direct reduction of iron oxide-containing substances to sponge iron and carburisation to Fe<sub>3</sub>C in a fluidised bed with circulation of reduction gas, wherein a) in a first reduction stage the iron oxide-containing substances are charged in to the fluidised bed reactor of a circulating fluidised bed system, hot reduction gas as fluidising gas is introduced into the fluidised bed reactor, preliminary reduction of the iron oxides takes place, the suspension discharged from the fluidised bed reactor is largely freed of solids in the recycling cyclone of the circulating fluidised bed and the solids separated off are returned into the fluidised bed reactor such that within the circulating fluidised bed the circulation of solids per hour is at least five times the weight of solids located in the fluidised bed reactor, b) solids from the first reduction stage in a second reduction stage are passed into a

conventional fluidised bed, hot reduction gas as fluidising gas is passed into the conventional fluidised bed, the remaining oxygen is broken down and the iron content is largely converted into Fe<sub>3</sub>C, the exhaust gas from the conventional fluidised bed is passed as secondary gas into the fluidised bed reactor according to (a) and the product containing Fe<sub>3</sub>C is withdrawn from the conventional fluidised bed, c) the exhaust gas from the recycling cyclone according to (a) is cooled to below the dewpoint and water is condensed out of the exhaust gas, d) a partial stream of the exhaust gas is removed, \* e) the remaining partial stream, after fortification by the addition of reducing gas and heating as recycle gas is partly passed as fluidising gas into the fluidised bed reactor of the first reduction stage according to (a) and partly into the fluidised bed of the second reduction stage according to (b).

### United States

Publication Number: US 5527379 A (Update 199630 E)

Publication Date: 19960618

\*\*Process for a direct reduction of iron oxide containing materials to form Fe<sub>3</sub>C\*\*

Assignee: Metallgesellschaft Aktiengesellschaft (METG)

Inventor: Bresser, Wolfgang Saatci, Alpaydin Husain, Reza Hirsch, Martin, DE

Agent: Dubno, Herbert

Language: EN (7 pages, 1 drawings)

Application: US 1994261257 A 19940617 (Local application)

Priority: DE 4320359 A 19930619 DE 4410093 A 19940324

Original IPC: C21B-13/14(A)

Current IPC: C21B-13/00(R,I,M,EP,20060101,20051008,A) C21B-13/00

(R,I,M,EP,20060101,20051008,C) C21B-13/14(R,I,M,EP,20060101,20051008,A) C21B-13/14

(R,I,M,EP,20060101,20051008,C)

Original US Class (secondary): 75436 75450 423439

Original Abstract: In order to effect a reduction and a carburization to form Fe<sub>3</sub>C to the highest possible degree in a relatively short time in an economical process, a treatment in two stages is effected in fluidized beds. The first stage is effected in a circulating fluidized bed system, in which the amount of solids circulated per hour is at least five times the weight of solids contained in the fluidized bed reactor and a major part of the iron content of the charge is pre-reduced. The remaining reduction and the partial or complete conversion to Fe<sub>3</sub>C are effected in the second stage in a conventional fluidized bed. Water is condensed from the exhaust gas from the circulating fluidized bed system and that gas is strengthened by an addition of reducing gases and is reheated to the temperature which is required for the process. A part of the reheated recycle gas is supplied as a fluidizing gas to the conventional fluidized bed and the other part of the recycle gas is supplied as a fluidizing gas to the fluidized bed reactor of the circulating fluidized bed. The exhaust gas from the conventional fluidized bed is supplied as a secondary gas to the fluidized bed reactor of the circulating fluidized bed system.

Claim: 1. A process for a direct reduction of iron oxide containing materials to produce sponge iron and for a carburization to form Fe<sub>3</sub>C in a fluidized bed supplied with a circulating reducing gas, said process comprising the steps of: (a) in a first reducing stage charging the iron oxide containing materials into a fluidized bed reactor of a circulating fluidized bed system, supplying hot reducing gas as a fluidizing gas to the fluidized bed reactor, pre-reducing the iron oxides to form reduced iron-containing solids, treating a suspension discharged from the fluidized bed reactor in a recycle cyclone of the circulating fluidized bed system to remove substantially all reduced iron-containing solids, and recycling separated reduced iron-containing solids to the fluidized bed reactor in such a manner that the amount of reduced iron-containing solids which are circulated per hour in the circulating fluidized bed system is at least five times the weight of reduced iron-containing solids contained in the fluidized bed reactor; (b) supplying reduced iron-containing solids from the first reducing stage in a second reducing stage to a conventional fluidized bed reactor that is not part of a circulating fluidized bed system, supplying hot reducing gas as a fluidizing gas to the conventional fluidized bed reactor, reacting the reduced iron-containing solids to remove remaining oxygen content and to convert the iron content

thereof substantially completely to  $\text{Fe}_3\text{C}$ , supplying an exhaust gas from the conventional fluidized bed reactor as a secondary gas to the fluidized bed reactor of step (a), and withdrawing a product which contains  $\text{Fe}_3\text{C}$  from the conventional fluidized bed reactor; (c) cooling the exhaust gas from the recycle cyclone used in step (a) below its dewpoint temperature and condensing water from the exhaust gas; (d) drawing off a partial stream of the exhaust gas; and (e) replenishing the remaining partial stream by addition of reducing gas thereto and reheating the replenished partial stream and using same as a recycle gas, a part of which is supplied as a fluidizing gas to the circulating fluidized bed reactor of the first reducing stage employed in step (a) and another part of which is supplied to the conventional fluidized bed reactor that is not part of a circulating fluidized bed system of the second reducing stage employed in step (b). [US 5603748 A (Update 199713 E)]

Publication Date: 19970218

**\*\*Process and apparatus for a direct reduction of iron oxide containing materials to form  $\text{Fe}_3\text{C}$ .\*\***

Assignee: Lurgi Metallurgie GmbH, Frankfurt am Main, DE (LURG-N)

Inventor: Bresser, Wolfgang, Grossostheim, DE Saatci, Alpaydin, Frankfurt a.M., DE Husain, Reza, Friedberg, DE Hirsch, Martin, Friedrichsdorf, DE

Agent: Dubno; Herbert

Language: EN (8 pages, 1 drawings)

Application: US 1994261257 A 199406 17 (Division of application) US 1996634737 A 19960418 (Local application)

Priority: DE 4320359 A 19930619 DE 4410093 A 19940324

Related Publication: US 5527379 A (Division of patent)

Original IPC: C21B-13/14(A)

Current IPC: C21B-13/00(R,I,M,EP,20060101,20051008,A) C21B-13/00

(R,I,M,EP,20060101,20051008,C) C21B-13/14(R,I,M,EP,20060101,20051008,A) C21B-13/14

(R,I,M,EP,20060101,20051008,C)

Original US Class (secondary): 75436 75450 423439 266172

Original Abstract: In order to effect a reduction and a carburization to form  $\text{Fe}_3\text{C}$  to the highest possible degree in a relatively short time in an economical process, a treatment in two stages is effected in fluidized beds. The first stage is effected in a circulating fluidized bed system, in which the amount of solids circulated per hour is at least five times the weight of solids contained in the fluidized bed reactor and a major part of the iron content of the charge is pre-reduced. The remaining reduction and the partial or complete conversion to  $\text{Fe}_3\text{C}$  are effected in the second stage in a conventional fluidized bed. Water is condensed from the exhaust gas from the circulating fluidized bed system and that gas is strengthened by an addition of reducing gases and is reheated to the temperature which is required for the process. A part of the reheated recycle gas is supplied as a fluidizing gas to the conventional fluidized bed and the other part of the recycle gas is supplied as a fluidizing gas to the fluidized bed reactor of the circulating fluidized bed. The exhaust gas from the conventional fluidized bed is supplied as a secondary gas to the fluidized bed reactor of the circulating fluidized bed system.

Claim: 1. A method of reducing a fine-grain iron oxide comprising the steps of: \* (a) feeding a fine-grain iron oxide to a preheater and directly preheating said fine-grain iron oxide in said preheater by contact with a combustion gas in a suspension therein, and recovering a preheated fine-grain iron oxide from said suspension in a cyclone; \* (b) introducing said preheated fine-grain iron oxide into a circulating fluidized bed reactor connected to a recycling cyclone for recirculating particles withdrawn from an upper portion of said circulating fluidized bed reactor and returning said particles to a lower portion of said circulating fluidized bed reactor whereby a partially reduced particulate product is formed in said circulating fluidized bed reactor; \* (c) feeding said partially reduced particulate product to a horizontally elongated fluidized bed reactor fluidized from below and having a length-to-width ratio of at least 2:1 and provided with a plurality of transverse overflow weirs over which solids flow, thereby producing a finally reduced product; \* (d) recovering from said recycle cyclone an exhaust gas and cooling said exhaust gas in indirect heat exchange with a reducing gas consisting predominantly of  $\text{H}_2$ ; \* (e) producing said reducing gas from at least part of the exhaust gas cooled in step (d) by adding hydrogen



thereto; and \* (f) heating the reducing gas following step (d) by passing the reducing gas through a fuel-fired reducing gas reheater and supplying hot reducing gas as fluidizing gas to said horizontally elongated fluidized bed reactor and to said circulating bed reactor.

Derwent World Patents Index

© 2008 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 7345070



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Patentschrift  
10 DE 44 10 093 C 1

61 Int. Cl.<sup>8</sup>:  
C 21 B 13/14  
C 22 B 5/14  
C 22 B 1/10

21 Aktenzeichen: P 44 10 093.0-24  
22 Anmeldetag: 24. 3. 94  
43 Offenlegungstag: —  
46 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 9. 3. 95

DE 44 10 093 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:  
Metallgesellschaft AG, 60323 Frankfurt, DE  
74 Vertreter:  
Rieger, H., Dr., Rechtsanwalt., 60323 Frankfurt

72 Erfinder:  
Bresser, Wolfgang, 63762 Großostheim, DE; Hirsch,  
Martin, Dr.-ing., 61381 Friedrichsdorf, DE; Saatci,  
Aipaydin, Dr., 60386 Frankfurt, DE

58 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:  
DE 27 00 427 A1  
US-RE 32 247  
WO 92 02 646 A1

64 Verfahren zur Direktreduktion von Eisenoxide enthaltenden Stoffen

57 Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren zur  
Direktreduktion von Eisenoxide enthaltenden Stoffen in  
Wirbelschichten mit Kreislaufführung von Reduktionsgas,  
wobei

a) die Eisenoxide enthaltenden Stoffe in eine zirkulierende  
Wirbelschicht chargiert werden, heißes Reduktionsgas als  
Fluidisierungsgas eingeleitet wird, die aus dem Wirbel-  
schichtreaktor ausgetragene Suspension im Rückführzyklon  
weitgehend von Feststoff befreit und der abgeschiedene  
Feststoff in den Wirbelschichtreaktor zurückgeleitet wird,

b) Feststoff in eine klassische Wirbelschicht geleitet wird,  
heißes Reduktionsgas als Fluidisierungsgas eingeleitet wird,  
der restliche Sauerstoff abgebaut und der Eisengehalt zu <  
50% in Fe<sub>3</sub>C überführt wird und das Produkt abgezogen  
wird,

c) ein Teilstrom des Abgases gemäß (a) abgeführt wird, der  
restliche Teilstrom des Abgases gemäß (a) nach einer  
Aufstärkung durch Zugabe von reduzierendem Gas und  
Aufheizung als Kreislaufigas zum Teil als Fluidisierungsgas in  
die Wirbelschicht gemäß (a) und zum Teil in die Wirbel-  
schicht gemäß (b) geleitet wird.

DE 44 10 093 C 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Direktreduktion von Eisenoxide enthaltenden Stoffen in Wirbelschichten mit Kreislaufführung von Reduktionsgas.

Bei der Direktreduktion von feinkörnigen, Eisenoxide enthaltenden Stoffen wie Eisenerze, Eisenerzkonzentrate oder Eisenoxide enthaltende Zwischenprodukte mittels reduzierender Gase in einer Wirbelschicht wird ein Eisenschwammprodukt (DRI) erzeugt, das pyrophore Eigenschaften aufweist und deshalb eine Nachbehandlung erfordert.

Es wurden auch Verfahren zur Direktreduktion solcher Stoffe zu Eisenschwamm und Aufkohlung zu  $\text{Fe}_3\text{C}$  vorgeschlagen. Das  $\text{Fe}_3\text{C}$ -haltige Produkt ist nicht pyrophor und kann ohne Nachbehandlung gelagert und transportiert werden. Außerdem enthält es ausreichend Kohlenstoff für die Reduktion von restlichem Eisenoxid und zur Erzeugung von Wärme für das Einschmelzen des  $\text{Fe}_3\text{C}$ -haltigen Produktes.

Aus der DE-OS 27 00 427 und dem USA-Patent Nr. Re 32247 ist ein Verfahren zur Erzeugung von  $\text{Fe}_3\text{C}$  bekannt, bei dem feinkörniges Eisenoxid in einer klassischen Wirbelschicht zu  $\text{Fe}_3\text{C}$  umgesetzt wird. Als Fluidisierungsgas wird ein heißes reduzierendes Gas in die Wirbelschicht geleitet. Das Fluidisierungsgas enthält  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Vorzugsweise wird das Verhältnis zwischen  $\text{H}_2$  und den kohlenstoffhaltigen Bestandteilen so eingestellt, daß der Wasserstoff die Reduktion zu metallischem Eisen und der Kohlenstoff die Aufkohlung zu  $\text{Fe}_3\text{C}$  bewirkt. In diesem Fall fällt als gasförmiges Reaktionsprodukt nur Wasser an, das aus dem Abgas durch Kondensation abgeschieden werden kann. Das Verhältnis von  $\text{H}_2$  zu gebildetem Wasser wird zwischen 2,5 : 1 und 8 : 1 gehalten und die Verhältnisse von  $\text{CO}$  zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  zu  $\text{H}_2\text{O}$  werden im wesentlichen im Gleichgewicht mit  $\text{CH}_4$  gehalten. Das Verhältnis von  $\text{CO}$  zu  $\text{CO}_2$  soll vorzugsweise zwischen 1 : 1 bis 4 : 1 betragen. Die Abgase der Wirbelschicht enthalten 58,3 bis 77%  $\text{H}_2$ , 0,5%  $\text{N}_2$ , 5,2 bis 7,9%  $\text{CH}_4$ , 8,9 bis 21,4%  $\text{CO}$ , 2,0 bis 6,8%  $\text{CO}_2$ , Rest Wasserdampf, wobei das  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Produkt 4,35 bis 8,96% C enthält. Die Temperatur in der Wirbelschicht soll zwischen 482 und 704° liegen, wobei der Bereich zwischen 549 und 632°C besonders günstig ist. Das Abgas wird nach der Abkühlung in einem indirekten Wärmetauscher in einem Wäscher mit Wasser unter dem Taupunkt des Wasserdampfes abgekühlt, wobei der Wasserdampfgehalt weitgehend auskondensiert und gleichzeitig Staub ausgewaschen wird. Das gereinigte Abgas wird in dem Wärmetauscher vorgewärmt, dann in einem Aufheizer weiter aufgeheizt und nach Regeneration durch Zugabe von reduzierenden Gasen im Kreislauf wieder als Fluidisierungsgas in den Wirbelschichtreaktor geleitet. Das  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Produkt wird direkt in einen Ofen zur Stahlerzeugung chargiert, dessen Abgas zur Aufstärkung des Kreislaufgases verwendet wird. In einer klassischen Wirbelschicht erfolgt eine sehr schnelle Verteilung von frischem Material im Wirbelschichtbett. Dadurch enthält das ausgetragene Material immer einen Teil von unreaktiertem oxidischem Material. Außerdem kann der Druckabfall vom Windkasten zum Wirbelbett unterschiedlich sein, so daß eine ungleichmäßige Gasverteilung erfolgt.

Aus der US-PS 5,118,479 ist ein Verfahren bekannt, das die oben beschriebenen Nachteile der normalen klassischen Wirbelschicht vermeiden soll. Nach diesem Verfahren werden im Reaktor der klassischen Wirbelschicht senkrecht und parallel zueinander mehrere Bleche mit Abstand zueinander angeordnet. Jedes Blech ist alternierend an einem Ende mit der Wand des Reaktors verbunden und läßt am andern Ende einen Spalt zur Wand des Reaktors frei. Dadurch fließt das frisch aufgebene Material labyrinthartig vom Eintrag zum Austrag. Das Fluidisierungsgas soll vorzugsweise (in Mol-%) enthalten: bis 20%, vorzugsweise 5 bis 10%  $\text{CO}$ ; bis 20%, vorzugsweise 2 bis 8%  $\text{CO}_2$ ; bis 80%, vorzugsweise 35 bis 50%  $\text{CH}_4$ ; bis 80%, vorzugsweise 35 bis 50%  $\text{H}_2$ ; 0 bis 15%, vorzugsweise 0 bis 10%  $\text{N}_2$ ; bis 5%, vorzugsweise 1 bis 2% Wasserdampf. Die Reaktion erfolgt unter einem Druck von 1 bis 3,1 bar, vorzugsweise 1 bis 2,1 bar. Die Temperatur des eingeleiteten Fluidisierungsgases beträgt 500 bis 750°C, vorzugsweise 600 bis 700°C. Die Temperatur im Gasraum über dem Wirbelbett beträgt 500 bis 600°C, vorzugsweise 550 bis 600°C. Das  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Produkt wird mit einer Temperatur von 490 bis 710°C, vorzugsweise 550 bis 600°C, ausgetragen. Auch in einer klassischen Wirbelschicht mit den beschriebenen Einbauten herrschen schlechte Reaktionsbedingungen infolge der relativ geringen Geschwindigkeiten. Für eine große Durchsatzmenge ist ein Reaktor mit großem Durchmesser erforderlich, wodurch eine gleichmäßige Gasverteilung noch schwieriger wird.

Aus der WO 92/02646 ist es bekannt, mindestens einen Teil des frischen Materials vor der Aufgabe in die klassische Wirbelschicht in oxidierender Atmosphäre vorzuwärmen. Die Vorwärmung erfolgt auf 500 bis 900°C. Durch die Vorwärmung soll  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  wenigstens teilweise zu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oxidiert werden, Sulfidschwefel und Wasser entfernt und die Beschickung vorgewärmt werden. Die Reduktion und Aufkohlung des vorgewärmten Materials erfolgt in einer klassischen Wirbelschicht mit der vorstehend beschriebenen labyrinthartigen Führung des Materials.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine möglichst weitgehende Reduktion in relativ geringer Zeit und wirtschaftlicher Weise zu ermöglichen, wobei ein Produkt mit geringerem Kohlenstoffgehalt gegenüber  $\text{Fe}_3\text{C}$  erhalten wird.

Die Lösung dieser Aufgabe erfolgt erfindungsgemäß dadurch, daß

a) in einer ersten Reduktionsstufe die Eisenoxide enthaltenden Stoffe in den Wirbelschichtreaktor eines zirkulierenden Wirbelschichtsystems chargiert werden, heißes Reduktionsgas als Fluidisierungsgas in den Wirbelschichtreaktor eingeleitet wird, eine Vorreduktion der Eisenoxide erfolgt, die aus dem Wirbelschichtreaktor ausgetragene Suspension im Rückführzyklon der zirkulierenden Wirbelschicht weitgehend von Feststoff befreit und der abgeschiedene Feststoff in den Wirbelschichtreaktor derart zurückgeleitet wird, daß innerhalb der zirkulierenden Wirbelschicht der stündliche Feststoffumlauf mindestens das Fünffache des im Wirbelschichtreaktor befindlichen Feststoffgewichts beträgt,

b) Feststoff aus der ersten Reduktionsstufe in einer zweiten Reduktionsstufe in eine klassische Wirbel-

schicht geleitet wird, heißes Reduktionsgas als Fluidisierungsgas in die klassische Wirbelschicht geleitet wird, der restliche Sauerstoff abgebaut und der Eisengehalt zu  $< 50\%$  in  $\text{Fe}_3\text{C}$  überführt wird, das Abgas aus der klassischen Wirbelschicht als Sekundärgas in den Wirbelschichtreaktor gemäß (a) geleitet und aus der klassischen Wirbelschicht das Produkt abgezogen wird, 5  
 c) das Abgas aus dem Rückführzyklon gemäß (a) unter den Taupunkt abgekühlt und Wasser aus dem Abgas auskondensiert wird,  
 d) ein Teilstrom des Abgases abgeführt wird,  
 e) der restliche Teilstrom nach einer Regeneration durch Zugabe von reduzierendem Gas und Aufheizung als Kreislaufgas zum Teil als Fluidisierungsgas in den Wirbelschichtreaktor der ersten Reduktionsstufe gemäß (a) und zum Teil in die Wirbelschicht der zweiten Reduktionsstufe gemäß (b) geleitet wird. 10

Das System der zirkulierenden Wirbelschicht besteht aus einem Wirbelschichtreaktor, einem Abscheider zum Abscheiden von Feststoff aus der aus dem Wirbelschichtreaktor ausgetretenen Suspension — im allgemeinen einem Rückführzyklon — und einer Rückföhrleitung für den abgeschiedenen Feststoff in den Wirbelschichtreaktor. Das Prinzip der zirkulierenden Wirbelschicht zeichnet sich dadurch aus, daß im Unterschied zur "klassischen" Wirbelschicht, bei der eine dichte Phase durch einen deutlichen Dichtesprung von dem darüber befindlichen Gasraum getrennt ist, Verteilungszustände ohne definierte Grenzschicht vorliegen. Ein Dichtesprung zwischen dichter Phase und darüber befindlichem Stauraum ist nicht vorhanden, jedoch nimmt innerhalb des Reaktors die Feststoffkonzentration von unten nach oben ständig ab. Aus dem oberen Teil des Reaktors wird eine Gas-Feststoff-Suspension ausgetragen. Bei der Definition von Betriebsbedingungen über die Kennzahlen von Froude und Archimedes ergeben sich folgende Bereiche: 15 20

$$0,1 \leq 3/4 \cdot \text{Fr}^2 \cdot \frac{\rho_g}{\rho_k - \rho_g} \leq 10, \quad 25$$

bzw. 30

$$0,01 \leq \text{Ar} \leq 100,$$

wobei 35

$$\text{Ar} = \frac{d_k^3 \cdot g (\rho_k - \rho_g)}{g \cdot \nu^2} \quad \text{und} \quad 40$$

$$\text{Fr}^2 = \frac{u^2}{g \cdot d_k} \quad 45$$

sind. 50

Es bedeuten:

u die relative Gasgeschwindigkeit in m/sec

Ar die Archimedes-Zahl

Fr die Froude-Zahl

$\rho_g$  die Dichte des Gases in  $\text{kg/m}^3$

$\rho_k$  die Dichte des Feststoffteilchens in  $\text{kg/m}^3$  55

$d_k$  den Durchmesser des kugelförmigen Teilchens in

$\nu$  die kinematische Zähigkeit in  $\text{m}^2/\text{sec}$

g die Gravitationskonstante in  $\text{m/sec}^2$ .

Die Vorreduktion in der zirkulierenden Wirbelschicht erfolgt auf einen Reduktionsgrad von etwa 60 bis 90%. In diesem Bereich wird der vom jeweiligen Reduktionsverhalten des Erzes abhängige optimale Wert in bezug auf die Ausnutzung des Reduktionsgases eingestellt. Die Temperatur im Reaktor der zirkulierenden Wirbelschicht wird auf etwa 550 bis 650°C eingestellt. 60

Der Teil des Feststoffs, der aus der ersten Reduktionsstufe in die zweite Reduktionsstufe geleitet wird, kann aus der Rückföhrleitung der zirkulierenden Wirbelschicht oder aus dem Wirbelschichtreaktor der zirkulierenden Wirbelschicht entnommen werden. Die Aufgabe des Feststoffs in den Wirbelschichtreaktor der zweiten Reduktionsstufe erfolgt auf einer Seite, die der Seite des Abzuges des Produktes gegenüberliegt. Die Überföhrung des Eisengehaltes in  $< 50\%$   $\text{Fe}_3\text{C}$  erfolgt in der klassischen Wirbelschicht. Die Temperatur in der klassischen Wirbelschicht wird auf etwa 550 bis 650°C eingestellt. Das Abgas der klassischen Wirbelschicht wird als 65

Sekundärgas in den Wirbelschichtreaktor der zirkulierenden Wirbelschicht in einer Höhe von bis 30% der Höhe des Reaktors über dem Boden eingeleitet. Das Abgas aus dem Rückführzyklon der zirkulierenden Wirbelschicht wird soweit abgekühlt, daß der Wasserdampfgehalt im Gas auf unter etwa 1,5% gesenkt wird. Die Kühlung erfolgt im allgemeinen in einem Wäscher unter Eindüsung von kaltem Wasser. Dabei wird gleichzeitig auch  
 5 restlicher Staub aus dem Gas ausgewaschen. Das Volumen des Teilstroms des Abgases, der abgeführt wird, wird so eingestellt, daß im Kreislaufgas keine Anreicherung von Stickstoff eintritt, der mit dem Aufstärkungsgas eingebracht wird. Als Aufstärkungsgas wird im allgemeinen aus Erdgas hergestelltes  $H_2$  enthaltendes Gas, das auch  $CO$  enthalten kann, verwendet. Das aufgestärkte Kreislaufgas wird wieder komprimiert, aufgeheizt und dann zum Teil in die erste und zum Teil in die zweite Reduktionsstufe geleitet. Der Feststoff kann vor der  
 10 Aufgabe in den Wirbelschichtreaktor der zirkulierenden Wirbelschicht vorgewärmt werden. Dies geschieht unter oxidierenden Bedingungen. Wenn der Feststoff aus Magnetit ( $Fe_3O_4$ ) besteht oder größere Mengen davon enthält, ist eine vorherige Oxidation zu Hämatit ( $Fe_2O_3$ ) erforderlich.

Die Vorteile der Erfindung bestehen darin, daß der größere Teil der Reduktion in der zirkulierenden Wirbelschicht erfolgt, d. h. in einem Reaktor mit relativ kleinem Durchmesser und ohne Einbauten mit gleichmäßiger  
 15 Strömung. Durch den sehr guten Stoff- und Wärmeaustausch in der zirkulierenden Wirbelschicht kann die Reaktion mit relativ kurzer Verweilzeit in einer kleinen Einheit durchgeführt werden. Die restliche Reduktion und eine mögliche, teilweise Aufkohlung, die eine längere Verweilzeit erfordern, erfolgt in der klassischen Wirbelschicht, die jedoch infolge der geringen restlichen Reaktion gegenüber einer vollständigen Reaktion in der klassischen Wirbelschicht wesentlich kleiner gehalten werden kann. Durch die erfindungsgemäße Gas- und  
 20 feststoffseitige Koppelung der beiden Wirbelschichten wird das Verfahren mit einer partiellen Gegenstromführung durchgeführt, wodurch ein höherer Gasumsatz bzw. ein geringerer Gasverbrauch erzielt wird.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens liegen darin, daß der  $H_2$ -Gehalt im Reduktionsgas erhöht werden kann, wodurch geringere Kreislaufgas Mengen für die Reduktion erforderlich sind. Gemäß diesem Verfahren kann die Verweilzeit in der zweiten Reduktionsstufe, die üblicherweise etwa neun Stunden beträgt,  
 25 auf etwa fünf Stunden verringert werden. Aufgrund der geringeren Menge des Kreislaufgases wird auch die für die Kompression erforderliche Energie entsprechend bis zu 50% eingespart. Das nach der zweiten Reduktionsstufe erhaltene Produkt kann in brikettierter Form wie Schrott transportiert und chargiert werden. Aufgrund der geringeren Kohlenstoffmenge in dem erhaltenen Produkt, können größere Anteile, bis zu 100% einer Gesamtcharge, im Elektrolichtbogenofen eingesetzt werden.

Eine vorzugsweise Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, daß 50 bis 80% des Kreislaufgases als Fluidisierungsgas in die klassische Wirbelschicht der zweiten Reduktionsstufe gemäß (b) geleitet und das restliche  
 30 Kreislaufgas als Fluidisierungsgas in den Wirbelschichtreaktor der zirkulierenden Wirbelschicht gemäß (a) geleitet und die Fluidisierungsgase mit einem  $H_2$ -Gehalt von 85 bis 95 Vol.-% eingestellt werden. Dadurch erfolgt in der zweiten Reduktionsstufe ein hohes Angebot an frischem Reduktionsgas, und der im Abgas der zweiten Reduktionsstufe vorhandene Überschuß kann in der ersten Reduktionsstufe optimal ausgenutzt werden. Der Kohlenstoffgehalt in dem Produkt nach der zweiten Reduktionsstufe beträgt 0 bis 0,1 Gew.-%. Der Vorteil dieser erfindungsgemäßen Ausgestaltung liegt darin, daß noch höhere  $H_2$ -Gehalte und dadurch noch geringere  
 35 Kreislaufgas Mengen verwendet werden. Die Ausgestaltung führt zu einer weiteren Verringerung der Abmessungen der Reaktoren und erbringt eine weitere Einsparung für die elektrische Energie bei der Kompression der Kreislaufgase.

Eine vorzugsweise Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, daß 50 bis 80% des Kreislaufgases als Fluidisierungsgas in die klassische Wirbelschicht der zweiten Reduktionsstufe gemäß (b) geleitet und das restliche  
 40 Kreislaufgas als Fluidisierungsgas in den Wirbelschichtreaktor der zirkulierenden Wirbelschicht gemäß (a) geleitet und die Fluidisierungsgase mit einem  $H_2$ -Gehalt von 50 bis 85 Vol.-% eingestellt werden. Nach dieser erfindungsgemäßen Ausgestaltung wird in wirtschaftlicher Weise, in geringer Zeit ein weitgehend reduziertes Produkt mit einem  $Fe_3C$ -Gehalt von < 50% erhalten, das gut brikettiert und leicht transportiert werden kann.

Eine vorzugsweise Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, daß die Fluidisierungsgase mit einem  $H_2$ -Gehalt von 50 bis 75 Vol.-% eingestellt werden. Mit diesen bevorzugten Maßnahmen wird ein Produkt erhalten, das besonders wirtschaftlich hergestellt und besonders gut brikettiert werden kann.

Eine vorzugsweise Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, daß der Druck in der ersten Reduktionsstufe gemäß (a) und der zweiten Reduktionsstufe gemäß (b) so eingestellt wird, daß der Druck im oberen Teil des  
 50 Wirbelschichtreaktors der zirkulierenden Wirbelschicht gemäß (a) 1,5 bis 6 bar beträgt. Das gesamte System der ersten und zweiten Reduktionsstufe steht dabei unter einem entsprechenden Druck, wobei der Druck des Gases vor dem Eintritt in die Wirbelschichten entsprechend höher ist. Dieser Druckbereich ergibt besonders günstige Ergebnisse, obwohl prinzipiell auch mit höherem Druck gearbeitet werden kann.

Eine vorzugsweise Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, daß die klassische Wirbelschicht gemäß (b) in einem Reaktor mit rechteckigem Querschnitt mit einem Verhältnis von Länge zu Breite von mindestens 2 : 1 und  
 55 quer angeordneten Überlauf-Wehren für den Feststoff angeordnet ist. Die Überlauf-Wehre sind parallel zu den Schmalseiten des Reaktors angeordnet. Sie erstrecken sich vom gasdurchlässigen Boden bis kurz unterhalb der Oberfläche des Wirbelbettes. Der Feststoff fließt von der Eintragsseite über die Wehre zur Austragsseite. Durch die schlanke und lange Form des Reaktors und die Überlauf-Wehre wird eine Rückvermischung von stärker reduziertem Feststoff mit weniger reduziertem Feststoff weitgehend vermieden, so daß eine sehr gute Endreduktion und Aufkohlung erzielt wird.

Eine Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, daß die Eisenoxide enthaltenden Stoffe vor dem Einsatz in  
 65 den Wirbelschichtreaktor der zirkulierenden Wirbelschicht gemäß (a) in einem oder mehreren Suspensions-Wärmeaustauschern vorgewärmt und/oder mit dem Abgas der zirkulierenden Wirbelschicht vorreduziert werden. Das zur Vorreduktion verwendete Abgas wird nach dem Rückführzyklon vor der Kühlung unter den Taupunkt gemäß (c) entnommen. Diese Vorreduktion vor der eigentlichen Vorreduktion gemäß (a) ergibt eine

noch bessere Ausnutzung des Reduktionsgases und damit höhere Durchsatzleistung.

Eine bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, daß das gemäß Verfahrensstufe (b) erhaltene Produkt brikettiert, vorzugsweise heiß brikettiert wird.

Die Erfindung wird anhand der Figur und der Beispiele näher erläutert.

#### Figur

Über Leitung (1) wird das feinkörnige Erz in den Venturi-Vorwärmer (2) chargiert. Über Leitung (3) wird die Suspension in den Zyklon (4) geleitet, wo eine Trennung von Gas und Feststoff erfolgt. Der abgeschiedene Feststoff wird über Leitung (5) in den Venturi-Vorwärmer (6) geleitet. Über Leitung (7) wird Brennstoff und über Leitung (8) Verbrennungsluft in die Brennkammer (9) geleitet. Über Leitung (10) werden die heißen Verbrennungsgase in den Venturi-Vorwärmer (6) geleitet. Über Leitung (11) wird die Suspension in den Zyklon (12) geleitet, wo eine Trennung von Feststoff und Gas erfolgt. Das Gas wird über Leitung (13) in den Venturi-Vorwärmer (2) geleitet. Das Gas aus dem Zyklon (4) wird über Leitung (14) in ein Filter (15) geleitet, aus dem über Leitung (16) das gereinigte Gas und über Leitung (17) der abgeschiedene Staub abgeführt wird. Der im Zyklon (12) abgeschiedene Feststoff wird über Leitung (17a) in den Bunker (18) geleitet, aus dem er über Leitung (19) in den Schneckenförderer (20) abgezogen und von dort über Leitung (21) in den Wirbelschichtreaktor (22) der zirkulierenden Wirbelschicht geleitet wird. Aus dem Wirbelschichtreaktor (22) wird über Leitung (23) die Gas-Feststoff-Suspension in den Rückführzyklon (24) geleitet. Der abgeschiedene Feststoff wird über Leitung (25) in den Wirbelschichtreaktor (22) zurückgeleitet. Über Leitung (26) wird das Gas aus dem Rückführzyklon in den Wärmetauscher (27) geleitet. Das abgekühlte Gas wird über Leitung (28) in den Wäscher (29) geleitet, dort unter den Taupunkt des Wasserdampfes abgekühlt und der Wasserdampfgehalt weitgehend entfernt. Das gereinigte Gas wird über Leitung (30) in den Wärmetauscher (27) geleitet. Über Leitung (31) wird reduzierendes Gas zur Aufstärkung zugemischt. Über Leitung (32) wird das vorgewärmte Reduktionsgas in den Aufheiz (33) geleitet und dort auf die für den Prozeß erforderliche Temperatur aufgeheizt. Das aufgeheizte Gas verläßt den Aufheiz (33) über Leitung (34) und wird zum Teil als Fluidisierungsgas über die Leitungen (35) in den Wirbelschichtreaktor (36) der klassischen Wirbelschicht geleitet und zum anderen Teil über Leitung (37) als Fluidisierungsgas in den Wirbelschichtreaktor (22) der zirkulierenden Wirbelschicht geleitet. Aus dem Wirbelschichtreaktor (22) der zirkulierenden Wirbelschicht wird über Leitung (38) Feststoff in den Wirbelschichtreaktor (36) der klassischen Wirbelschicht geleitet. Das staubhaltige Abgas aus dem Wirbelschichtreaktor (36) der klassischen Wirbelschicht wird über Leitung (39) in den Zyklon (40) geleitet. Der abgeschiedene Staub wird über Leitung (41) in den Wirbelschichtreaktor (36) zurückgeführt und das Gas wird über Leitung (42) als Sekundärgas in den Wirbelschichtreaktor (22) der zirkulierenden Wirbelschicht eingeleitet. Aus dem Wirbelschichtreaktor (36) der klassischen Wirbelschicht wird über Leitung (43) das Produkt in die Brikettieranlage (44) geleitet und dort brikettiert und über Leitung (45) abgeführt. Über Leitung (46) wird Wasser in den Wäscher (29) geleitet und über Leitung (47) abgeführt. Über die Leitungen (48) werden Brennstoff und Verbrennungsluft in den Aufheiz (33) geleitet. Die Verbrennungsgase werden über Leitung (49) abgeführt. Über Leitung (50) wird ein Teilstrom aus dem Kreislaufgas entfernt, der eine Anreicherung von Stickstoff im Kreislaufgas verhindert.

#### Beispiele

##### Beispiel 1

Über Leitung (1) wurden 61,2 t/h feuchtes Erz mit 7,8% Feuchte dem Venturi-Vorwärmer (2) chargiert. Über Leitung (7) wurden 1 500 Nm<sup>3</sup>/h Erdgas und über Leitung (8) 21 000 Nm<sup>3</sup>/h Luft in die Brennkammer (9) geleitet. Im Filter (15) wurden über die Leitung (17) 2,6 t/h Staub abgetrennt. Über die Leitung (21) wurden 54,2 t/h auf 500°C vorgewärmtes Erz in den Wirbelschichtreaktor (22) der zirkulierenden Wirbelschicht (ZWS) geleitet. Der Druck am Austritt aus dem Wirbelschichtreaktor (22) betrug 4 bar. Die Reduktionstemperatur betrug 630°C. Der Wirbelschichtreaktor (22) hatte einen Durchmesser von 3 m.

Aus dem Wirbelschichtreaktor (22) wurden über Leitung (38) 40,6 t/h vorreduziertes Material mit 70% Metallisierungsgrad in den Wirbelschichtreaktor (36) geleitet. Der Wirbelschichtreaktor (36) hatte eine Länge von 12 m und eine Breite von 4 m.

Aus dem Wirbelschichtreaktor (36) wurden über die Leitung (43) 36,8 t/h Produkt mit einem Metallisierungsgrad von 92% in die Brikettieranlage (44) geleitet und dort brikettiert.

Das Produkt hatte einen Kohlenstoffgehalt von 0,05 Gew.-%. Über die Leitung (26) wurden 182 000 Nm<sup>3</sup>/h Abgas mit 79% H<sub>2</sub>, 12% H<sub>2</sub>O und 9% N<sub>2</sub> in den Wärmetauscher (27) geleitet und dort auf 120°C abgekühlt. Das abgekühlte Gas wurde in dem Wäscher (29) auf 28°C abgekühlt. Nach Zumischen von 23 000 Nm<sup>3</sup>/h Frischgas mit einem H<sub>2</sub>-Gehalt von 97% über die Leitung (31) wurde das Gas mit einer Zusammensetzung von 91% H<sub>2</sub>, 0,6% H<sub>2</sub>O und 8,4% N<sub>2</sub> in den Wärmetauscher (27) geleitet und auf 520°C aufgeheizt. Nach weiterer Aufheizung im Aufheiz (33) wurden 70% der Gase in den Reaktor (36) der klassischen Wirbelschicht als Fluidisierungsgas geleitet. Die restlichen 30% der Gase wurden über die Leitung (37) als Fluidisierungsgas in den Reaktor (22) der zirkulierenden Wirbelschicht geleitet.

##### Beispiel 2

Über Leitung (1) wurden 61,2 t/h feuchtes Erz mit 7,8% Feuchte dem Venturi-Vorwärmer (2) chargiert. Über Leitung (7) wurden 1500 Nm<sup>3</sup>/h Erdgas und über Leitung (8) 21 000 Nm<sup>3</sup>/h Luft in die Brennkammer (9) geleitet. Im Filter (15) wurden über die Leitung (17) 2,6 t/h Staub abgetrennt. Über die Leitung (21) wurden 54,2 t/h auf

500°C vorgewärmtes Erz in den Wirbelschichtreaktor (22) der ZWS geleitet. Der Druck am Austritt aus dem Wirbelschichtreaktor (22) betrug 4 bar. Die Reduktionstemperatur betrug 630°C. Der Wirbelschichtreaktor (22) hat einen Durchmesser von 4 m.

Aus dem Wirbelschichtreaktor (22) wurden über Leitung (38) 40,6 t/h vorreduziertes Material mit 70% Metallisierungsgrad in den Wirbelschichtreaktor (36) geleitet. Der Wirbelschichtreaktor (36) hatte eine Länge von 21 m und eine Breite von 4 m.

Aus dem Wirbelschichtreaktor (36) wurden über die Leitung (43) 37,6 t/h Produkt mit 63% metallischem Eisen, 30% Fe<sub>3</sub>C und 6% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und Rest Gangart in die Brikettieranlage (44) geleitet und dort brikettiert. Das Produkt hatte einen Kohlenstoffgehalt von 2,0 Gew.-%. Über die Leitung (26) wurden 311 000 Nm<sup>3</sup>/h Abgas mit 50% H<sub>2</sub>, 8% H<sub>2</sub>O, 9% N<sub>2</sub>, 31% CH<sub>4</sub> und 2% CO + CO<sub>2</sub> in den Wärmetauscher (27) geleitet und dort auf 120°C abgekühlt. Das abgekühlte Gas wurde in dem Wäscher (29) auf 28°C abgekühlt. Nach Zumischen von 24 000 Nm<sup>3</sup>/h Frischgas mit einem H<sub>2</sub>-Gehalt von 90%, 3% CH<sub>4</sub>, 4% CO und 3% H<sub>2</sub>O über die Leitung (31), wurde das Gas mit einer Zusammensetzung von 57% H<sub>2</sub>, 0,6% H<sub>2</sub>O, 9% N<sub>2</sub>, 31% CH<sub>4</sub> und 2,4% CO + CO<sub>2</sub> in den Wärmetauscher (27) geleitet und auf 520°C aufgeheizt. Nach weiterer Aufheizung im Aufheizer (33) wurden 70% der Gase in den Reaktor (36) der klassischen Wirbelschicht als Fluidisierungsgas geleitet. Die restlichen 30% der Gase wurden über die Leitung (37) als Fluidisierungsgas in den Reaktor (22) der zirkulierenden Wirbelschicht geleitet.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Direktreduktion von Eisenoxide enthaltenden Stoffen in Wirbelschichten mit Kreislaufführung von Reduktionsgas, wobei

a) in einer ersten Reduktionsstufe die Eisenoxide enthaltenden Stoffe in den Wirbelschichtreaktor eines zirkulierenden Wirbelschichtsystems chargiert werden, heißes Reduktionsgas als Fluidisierungsgas in den Wirbelschichtreaktor eingeleitet wird, eine Vorreduktion der Eisenoxide erfolgt, die aus dem Wirbelschichtreaktor ausgetragene Suspension im Rückführzyklon der zirkulierenden Wirbelschicht weitgehend von Feststoff befreit und der abgeschiedene Feststoff in den Wirbelschichtreaktor derart zurückgeleitet wird, daß innerhalb der zirkulierenden Wirbelschicht der stündliche Feststoffumlauf mindestens das Fünffache des im Wirbelschichtreaktor befindlichen Feststoffgewichts beträgt,

b) Feststoff aus der ersten Reduktionsstufe in einer zweiten Reduktionsstufe in eine klassische Wirbelschicht geleitet wird, heißes Reduktionsgas als Fluidisierungsgas in die klassische Wirbelschicht geleitet wird, der restliche Sauerstoff abgebaut und der Eisengehalt zu <50% in Fe<sub>3</sub>C überführt wird, das Abgas aus der klassischen Wirbelschicht als Sekundärgas in den Wirbelschichtreaktor gemäß (a) geleitet und aus der klassischen Wirbelschicht das Produkt abgezogen wird,

c) das Abgas aus dem Rückführzyklon gemäß (a) unter den Taupunkt abgekühlt und Wasser aus dem Abgas auskondensiert wird,

d) ein Teilstrom des Abgases abgeführt wird,

e) der restliche Teilstrom nach einer Regenerierung durch Zugabe von reduzierendem Gas und Aufheizung als Kreislaufgas zum Teil als Fluidisierungsgas in den Wirbelschichtreaktor der ersten Reduktionsstufe gemäß (a) und zum Teil in die Wirbelschicht der zweiten Reduktionsstufe gemäß (b) geleitet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 50 bis 80% des Kreislaufgases als Fluidisierungsgas in die klassische Wirbelschicht der zweiten Reduktionsstufe gemäß (b) geleitet und das restliche Kreislaufgas als Fluidisierungsgas in den Wirbelschichtreaktor der zirkulierenden Wirbelschicht gemäß (a) geleitet und die Fluidisierungsgase mit einem H<sub>2</sub>-Gehalt von 85 bis 95 Vol.-% eingestellt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 50 bis 80% des Kreislaufgases als Fluidisierungsgas in die klassische Wirbelschicht der zweiten Reduktionsstufe gemäß (b) geleitet und das restliche Kreislaufgas als Fluidisierungsgas in den Wirbelschichtreaktor der zirkulierenden Wirbelschicht gemäß (a) geleitet und die Fluidisierungsgase mit einem H<sub>2</sub>-Gehalt von 50 bis 85 Vol.-% eingestellt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Fluidisierungsgase mit einem H<sub>2</sub>-Gehalt von 50 bis 75 Vol.-% eingestellt werden.

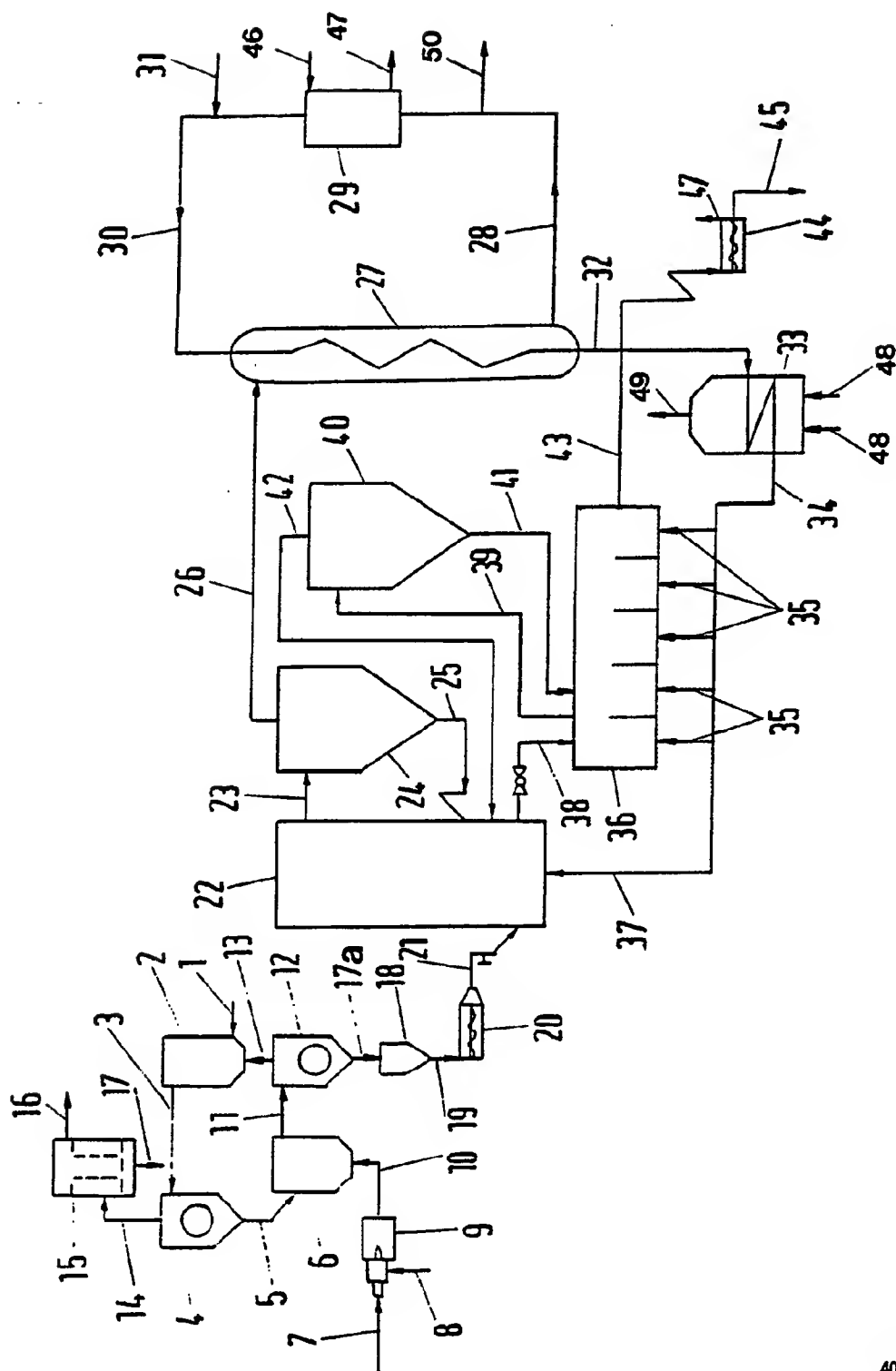
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck in der ersten Reduktionsstufe gemäß (a) und der zweiten Reduktionsstufe gemäß (b) so eingestellt wird, daß der Druck im oberen Teil des Wirbelschichtreaktors der zirkulierenden Wirbelschicht gemäß (a) 1,5 bis 6 bar beträgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Reduktionsstufe in der klassischen Wirbelschicht gemäß (b) in einem Reaktor mit rechteckigem Querschnitt mit einem Verhältnis von Länge zu Breite von mindestens 2 : 1 und quer angeordneten Überlauf-Wehren für den Feststoff durchgeführt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Eisenoxide enthaltenden Stoffe vor dem Einsatz in den Wirbelschichtreaktor der zirkulierenden Wirbelschicht gemäß (a) in einem oder mehreren Suspensions-Wärmetauschern vorgewärmt und/oder mit dem Abgas der zirkulierenden Wirbelschicht vorreduziert werden.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das gemäß Verfahrensstufe (b) erhaltene Produkt brikettiert, vorzugsweise heiß brikettiert wird.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen





- Leerseite -

This Page Blank (uspto)